

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2003-109748**(43)Date of publication of application : **11.04.2003**

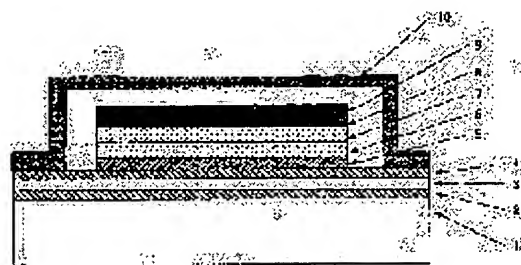
(51)Int.Cl.

**H05B 33/02****B32B 9/00****C23C 14/06****C23C 14/20****H05B 33/10****H05B 33/14**(21)Application number : **2001-337200**(71)Applicant : **SANYO SHINKU KOGYO KK  
KIDO JUNJI**(22)Date of filing : **27.09.2001**(72)Inventor : **KITAHATA AKIHIRO  
KIDO JUNJI  
KIDO NAOMICHI  
KAJIKAWA FUJIO****(54) MANUFACTURING METHOD OF ELECTRONIC DEVICE OR PLASTIC BOARD FOR ORGANIC EL ELEMENT, AND ELECTRONIC DEVICE OR PLASTIC BOARD FOR ORGANIC EL ELEMENT OR ORGANIC EL ELEMENT MANUFACTURED IN SAME METHOD**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of an electronic device or a plastic board for an organic EL element, and an electronic device or a plastic board for an organic EL element or an organic EL element structured by the same method, which can maintain luminous characteristics for a long period of time in light weight, with the use of a plastic lens board excellent in vapor barrier property and gas barrier property.

**SOLUTION:** With the manufacturing method of an electronic device or a plastic board for an organic EL element with a vapor barrier layer and a gas barrier layer, the vapor barrier layer and the gas barrier layer are made of inorganic/organic laminated films consisting of at least a pair of an inorganic layer and an organic layer, and that, the organic layer is formed by a thermochemical deposition method or a plasma polymerization method.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-109748

(P2003-109748A)

(43) 公開日 平成15年4月11日 (2003. 4. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/02		H 0 5 B 33/02	3 K 0 0 7
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 F 1 0 0
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	A 4 K 0 2 9
14/20		14/20	A
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-337200(P2001-337200)

(22) 出願日 平成13年9月27日 (2001. 9. 27)

(71) 出願人 391006429

三容真空工業株式会社

大阪府東大阪市楠根1丁目8番27号

(71) 出願人 501231510

城戸 淳二

山形県米沢市林泉寺3-12-16

(72) 発明者 北島 顕弘

大阪府東大阪市楠根1丁目8番27号 三容

真空工業株式会社内

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9丁目4番3

号

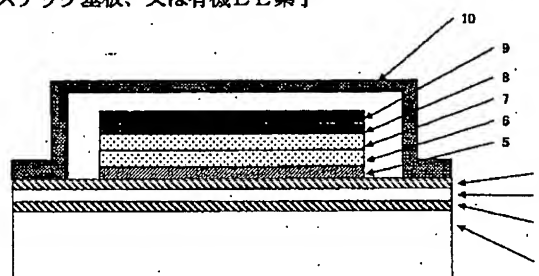
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造方法、及び該方法により構成された

(57) 【要約】 電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板、又は有機EL素子

【課題】 本発明は、水蒸気バリア性、ガスバリア性に優れたプラスチックレンズ基板を用いて軽量、且つ長時間にわたり発光特性を維持することのできる電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造方法、及び該方法により構成された電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板、又は有機EL素子を提供することを課題とする。

【解決手段】 水蒸気バリア層、及びガスバリア層を有する電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造方法であって、水蒸気バリア層、及びガスバリア層を少なくとも一対の無機層と有機層とからなる無機／有機積層膜で形成し、且つ有機層を熱化学蒸着法、或いはプラズマ重合法を用いて形成することである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水蒸気バリア層、及びガスバリア層を有する電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造方法であって、

水蒸気バリア層、及びガスバリア層を少なくとも一對の無機層と有機層とからなる無機／有機積層膜で形成し、且つ有機層を熱化学蒸着法、或いはプラズマ重合法を用いて形成することを特徴とする電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造方法。

【請求項2】 水蒸気バリア層、及びガスバリア層の設けられた電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板であって、水蒸気バリア層、及びガスバリア層が、少なくとも一對の無機層と有機層とからなる無機／有機積層膜で構成され、且つ有機層をポリパラキシレン類で構成したことを特徴とする電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板。

【請求項3】 無機層を酸化窒化ケイ素類で構成した請求項2記載の電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板。

【請求項4】 水蒸気バリア層、及びガスバリア層を、少なくとも一對の無機層と有機層とからなる無機／有機積層膜で構成し、且つ有機層をポリパラキシレン類で構成したプラスチック基板を用いたことを特徴とする有機EL素子。

【請求項5】 無機層を酸化窒化ケイ素類で構成した請求項4記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水蒸気バリア性、ガスバリア性に優れたプラスチック基板を用いて軽量、且つ長時間にわたり発光特性を維持することのできる電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造方法、及び該方法により構成された電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板、又は有機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子デバイス、ELディスプレイ等の透明基板として、一般にガラス基板が使用されていたが、軽量化、大型化、薄膜化等の要求に加え、長期信頼性等の高度な要求のためにプラスチック基板が使用されるようになった。プラスチック基板は、空気中の酸素や水蒸気等を透過しやすいため、液晶中に気泡が発生し、例えば、有機EL素子の発光層を形成する硫化亜鉛等や液晶面が劣化し、表示不能等が発生する。

【0003】この問題に対して、ガスバリア性の膜を設けたフィルム基板が開発された。例えば、フィルム基板の片面、又は両面に金属酸化層（例えば、酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル等）を設けた構成である。

【0004】上記金属酸化物膜は基板上に均一に成膜するのは困難であり、このため高いバリア性を維持すること

は困難であった。また、透明電極パターニング後のレジスト剥離工程において、アルカリ水溶液に浸食されるという欠点があった。

【0005】そこで、水蒸気、及びガスのバリア性に優れ、その成膜がスパッタ法等で容易に行える酸化珪素膜のバリア層を形成することが考えられたが、酸化珪素膜はフィルム基板への付着力が十分に得ることができないという欠点があった。そこで、フィルム基板をポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアミド、セルローストリアセテート等からなる材料を用いて、押出し法、キャスト法等によって表面の平滑性が良好なフィルム基板として形成し、さらに基板表面をアルゴン放電処理等のドライプロセスによって洗浄することで、酸化珪素膜の付着力を良好にする方法がとられていた。さらに、高周波マグネトロンスパッタ法における、カソードの磁束密度を200～400 Gaussとすることによりフィルム基板への酸化珪素膜の堆積する速度を制御して十分な付着力を得る方法がとられていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法においては、バリア層の付着力は解決されたものの、酸化珪素膜のみでバリア層を形成すると破損等が発生しやすく、ガスバリア性、水蒸気バリア性に問題が発生するという問題点があった。

【0007】また、酸化珪素膜のみでは、長期使用に耐えられないという実用性の面での欠点があった。

【0008】そこで、本発明は、このような問題点を鑑みてなされたものであり、量産に適し、均一に精度よく成膜することができ、軽量、且つ長時間にわたり発光特性を維持することのできる電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造方法、及び該方法により構成された電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板、又は有機EL素子を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は上記のような課題を解決するために、請求項1において、水蒸気バリア層、及びガスバリア層を有する電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造方法であって、水蒸気バリア層、及びガスバリア層を少なくとも一對の無機層と有機層とからなる無機／有機積層膜で形成し、且つ有機層を熱化学蒸着法、或いはプラズマ重合法を用いて形成することを特徴とする。

【0010】また、請求項2に記載のように、水蒸気バリア層、及びガスバリア層の設けられた電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板であって、水蒸気バリア層、及びガスバリア層が、少なくとも一對の無機層と有機層とからなる無機／有機積層膜で構成され、且つ有機層をポリパラキシレン類で構成したことを特徴

とする。

【0011】さらに、請求項3に記載のように、無機層を酸化窒化ケイ素類で構成したものである。

【0012】また、請求項4に記載の有機EL層は、水蒸気バリア層、及びガスバリア層を、少なくとも一対の無機層と有機層とからなる無機／有機積層膜で構成し、且つ有機層をポリパラキシレン類で構成したプラスチック基板を用いたことを特徴とする。

【0013】また、請求項5に記載の有機EL層は、無機層をさらに酸化窒化ケイ素類で構成したものである。

【0014】

【作用】即ち、本発明は、水蒸気バリア層、及びガスバリア層を有する電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造法、この方法により製造された有機EL素子であり、特に、上記水蒸気バリア層、及びガスバリア層を、少なくとも一対の無機層と有機層とから構成された無機／有機積層膜で形成することである。この際、有機層を熱化学蒸着法、或いはプラズマ重合法を用いて形成することで、フィルム基板上に均一な膜として成膜することができることとなる。また、有機層をポリパラキシレン類で構成することにより、より成膜性に適した膜として成膜することができる。

【0015】さらに、無機層を酸化窒化ケイ素類で構成することにより、上記有機層との成膜性を高め、より高度な水蒸気、ガスバリア性を向上することが可能となり、長期使用に適し、実用性にとんだ電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造方法、及び該方法により構成された電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板、又は有機EL素子を提供することができる。

【0016】また、有機EL素子における水蒸気バリア層、及びガスバリア層を、少なくとも一対の無機層と有機層とからなる無機／有機積層膜で構成し、且つ有機層をポリパラキシレン類で構成したプラスチック基板を用いたことで、同様な効果を得ることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施の形態を、以下、図面に基いて説明する。

【0018】図1は、本発明によるプラスチック基板を用いた有機EL素子の一実施形態を示す模式図である。この図において、プラスチック基板1はポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート（PC）、ポリアテレート（PAR）、ポリエーテルスルホン（PES）等からなる平滑性に優れたフィルムで構成することができる。本実施例では、40mm角で厚さ0.7mmの日本ゼオン製シクロオレフィンポリマー樹脂（ゼオノア）でプラスチック基板1を構成する。

【0019】前記プラスチック基板1上には、順に無機層2、有機層3、無機層4、陽極電極を構成する透明電極5、正孔輸送性を有する正孔輸送層6、発光層7、電

子注入層8、および陰極となる背面電極9が積層して構成されている。そして、これら各層の上には封止（層）板10が形成されている。

【0020】尚、上記有機EL素子の積層構成は、これに限定されるものでなく、例えば、1. 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、2. 陽極／発光層／電子輸送層／陰極、3. 陽極／正孔注入層／発光層／陰極、4. 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、4. 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極等があげらる。即ち、本発明による有機EL素子は、無機／有機の積層膜からなるバリア層を有し、少なくとも一層の発光層を陽極と陰極電極との間に有するものであればいかなる素子構成であってもよい。

【0021】本実施例における、積層要素のうち、透明電極5、正孔輸送性を有する正孔輸送層6、発光層7、電子注入層8、陰極となる背面電極9、および封止板10は周知の要素であり、バリア層が本発明で提案した要素である。尚、他の実施例で積層される正孔注入層、電子輸送層も当然に周知の要素である。

【0022】先ず、透明電極5、背面電極9を構成する導電性材料として、炭素、アルミニウム、ニッケル、バナジウム、銀等、又はこれらの合金が公知である。

【0023】発光層7や電子輸送層として使用できる有機化合物としては特に限定はないが、薄膜形成に優れた材料である、P-テルフェニルなどの多環化合物およびそれらの誘導体、アントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、キリキサリンなどの縮合複素環化合物およびそれらの誘導体、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムなどの金属キレート錯体化合物を用いることができる。

【0024】また、発光層は異種の色素でドーピングした混合膜でも構わない。この場合のドーパントとしては、ルブレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体などのレーザー色素として公知の有機蛍光色素やリン光性有機金属錯体を用いることができる。

【0025】さらに、発光層にはポリパラフェニレンビニレンやその誘導体、およびフルオレン単位を主鎖中に有するポリフルオレンおよびその共重合体などのいわゆる $\pi$ 共役ポリマー、ポリ（N-ビニルカルバゾール）に代表されるホール輸送性非共役ポリマー、ポリシラン類のシグマ共役ポリマーも用いることができる。

【0026】電子注入層8を構成する電子注入材料は、電子を輸送する能力を持ち材料であり、オキサニジアゾール、アントラキノジメタン、フレオレニリデンメタン等とそれらの誘導体が公知である。

【0027】正孔注入層や正孔輸送層6には特に限定はないが、フタロシアニン類やアリーールアミン誘導体、ア

リールアミン誘導体含有ポリマーなどの従来有機EL素子の作製に用いられている公知の材料を適宜用いることができる。また、正孔注入層にはポリチオフェン類やポリアニリン類などの導電性ポリマーを用いることもできる。

【0028】プラスチック基板1を用いて長寿命の素子を作製するには、基板を通して進入する水分を遮断する必要がある、アクリル樹脂のような水蒸気バリア性が低く、吸水率の高いプラスチックを使用すると、背面から金属板による封止を行っても基板側から進入する水分により容易に素子劣化する。

【0029】従って、長時間発光特性を維持するには使用する基板に低い水蒸気透過性を確保する必要がある。

【0030】次に、本発明の無機膜2として酸化窒化ケイ素膜を、スパッタリングにより形成し、その上から有機層3としてポリ（ジクロロパラキシリレン）膜を熱CVDにより10000Å形成した。さらに、その上から無機層4として酸化窒化ケイ素膜を成形した。尚、本発明の無機／有機積層層はこれに限定されるものでなく、少なくとも一対の無機バリア層と有機バリア層とから構成されているならばその積層構成は限定されるものでない。また、各無機層と有機層とはそれぞれ多段の無機／有機積層膜で成膜されている。

【0031】次に、陽極透明電極5として、1500ÅのITO膜をスパッタリング法にて成膜した。その上に正孔輸送層を有する図3で表させるNPDを10<sup>-6</sup>torrで、3Å/秒の蒸着速度で400Åの厚さに成膜し、正孔輸送層6と成膜した。

【0032】そして、前記正孔輸送層6の上に、電子輸送性発光層7として図4で表されるトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体（以下「A1q」という）を10<sup>-6</sup>Torrの真空中で蒸着して600Å成膜した。

【0033】電子注入層8として5Åのフッ化リチウムと陰極となる背面電極9として1000Åのアルミニウムを同じ真空中で蒸着した。素子発光面積は金属マスクを用いて5mm×5mmとした。最後に素子外周部にエポキシ樹脂を塗布し、厚さ0.1mmのステンレス板10を貼り付け封止を行った。

【0034】陽極電極であるITO5と陰極電極であるアルミニウム9との間に、直流電極を印加すると、発光層4のA1q由来の530nmにピークを示す緑色発光が基板を通して観測され、10Vにおいて18000cd/m<sup>2</sup>の高い輝度を示した。素子を室温にて放置し保

存耐久性を調べたところ、6ヶ月後でも発光特性はほとんど低下していなかった。

【0035】比較例として、図2に示すように日本ゼオン製モノア樹脂からなる厚さ0.7mmのフィルム基板1上に本発明で主要構成である無機／有機積層膜を形成せずに、その他を実施例1と同じ条件で、陽極透明電極5からアルミニウム9までを成膜し、最後に素子外周部にエポキシ樹脂を塗布し、乾燥窒素中で厚さ0.1mmのステンレス板を貼り付け封止を行い、陽極電極であるITO5と陰極電極であるアルミニウム9との間に、直流電圧を印加すると、発光層7のA1q由来の530nmにピークを示す緑色発光が基板を通して観測されたが、素子を室温にて放置し保存耐久性を調べたところ、6ヶ月後にはダークスポットと呼ばれる点状の非発光部が見られた。即ち、本発明の主要構成である無機／有機積層膜を用いることの耐久性を証明し、さらに実用性を証明することが可能となった。

【0036】また、上記実施例では、有機EL素子としてのみ説明したが、本発明はこれに限定するものでなく、例えば、電子デバイスとして使用することも可能である。要は、無機／有機積層膜を用いた構成があればその使用は特に限定されるものでない。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板の製造方法、及び該方法により構成された電子デバイス、又は有機EL素子用プラスチック基板、又は有機EL素子は、水蒸気バリア性およびガスバリア性が高い無機／有機積層層を、プラスチック基板に使用することにより、従来に比し、長時間にわたり発光特性を維持することが実現できるという顕著な効果を得ることが可能となった。

【0038】また、以上により、従来にない実用性を高めることができるという利点を得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明の一実施例を示す有機EL素子の断面図である。

【図2】は、他実施例を示す有機EL素子の断面図である。

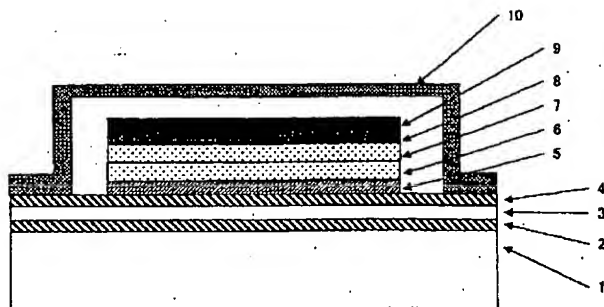
【図3】は、正孔輸送層としてのNPDを表す化学式である。

【図4】は、発光層としてのトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体を表す化学式である。

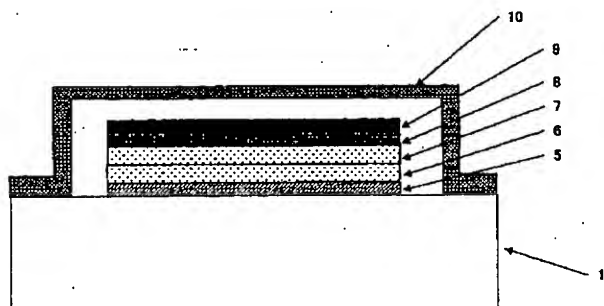
【符号の説明】

1…プラスチック基板 2…無機層 3…有機層

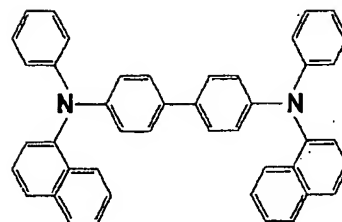
【図1】



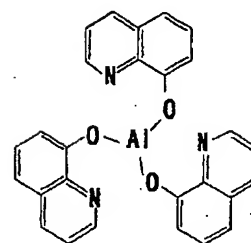
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H 0 5 B 33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

テーマコード (参考)

A

(72) 発明者 城戸 直道

大阪府東大阪市足代1丁目14番3号 長瀬

インテコ株式会社内

(72) 発明者 梶川 不二雄

大阪府東大阪市楠根1丁目8番27号 三容

真空工業株式会社内

F ターム (参考) 3K007 AB13 CA05 DB03

4F100 AA01A AA12A AA20A AA33A

AK01B AK02B AK42 AK43

AK45 BA02 BA03 EH66B

EJ61B GB41 JD02B JD04A

4K029 AA11 AA24 AA25 BA35 BA50

BA58 BA62 BB02 BC07 CA05

CA12